

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月15日 (15.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/86746 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/40 (72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/03788

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大月正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]. 遠藤茂樹 (ENDO, Shigeki) [JP/JP]. 萩野隆夫 (OGINO, Takao) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 株式会社 ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2001年5月2日 (02.05.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA Jun et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): JP, KR, US.

(30) 優先権データ:

特願2000-134683 2000年5月8日 (08.05.2000) JP
特願2000-134684 2000年5月8日 (08.05.2000) JP
特願2000-134685 2000年5月8日 (08.05.2000) JP
特願2000-167468 2000年6月5日 (05.06.2000) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery being excellent in a self-extinguishing property and a fire-retardance and having a high safety, comprising an anode, a cathode, a nonaqueous electrolyte containing Li salt dissolved as support salt in an organic solvent, and a separator, characterized in that the nonaqueous electrolyte contains a phosphazene derivative. Even where a highly crystalline carbon material such as graphite is used as an active substance for the cathode, the secondary battery is long in the charging/discharging lifetime, low in the interface resistance of the nonaqueous electrolyte and excellent in the cold discharging characteristics.

(57) 要約:

正極と、負極と、支持塩としてLi塩を有機溶媒に溶解した非水電解液と、セパレータと、を具備してなる非水電解液二次電池であつて、該非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とし、自己消化性ないし難燃性に優れた高い安全性を有する非水電解液二次電池である。負極の活物質として黒鉛等の高結晶性炭素材料を用いた場合においても、充放電寿命が長く、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池である。

WO 01/86746 A1

明細書

非水電解液二次電池

技術分野

本発明は、特に短絡時における破裂・発火の危険性が低く、かつ、優れた電池特性も同時に達成した、ノート型パソコンや携帯電話等に利用される非水電解液二次電池に関する。さらに、負極の活物質として黒鉛等の高結晶性炭素材料を用いた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目されている。非水電解液二次電池については種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

前記非水電解液二次電池として広く市販されているのは、負極の活物質としてリチウムを挿入・離脱可能な炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池である。その電解液には、負極の表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が使用されている。例えば、環状・非環状カーボネートとの混合溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が広く知られている（特開平2-172162号公報、特開平2-172163号公報、特開平4-171674号公報）。

又、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられており、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

しかし、これらの非水電解液二次電池は高性能ではあるが、以下のように安全性に問題があった。

先ず、非水電解液二次電池の負極材料としてアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。

また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、そのリチウム金属が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こす問題があった。

更に、電池の発熱により前述の有機溶媒からなる電解液が気化・分解してガスを発生し、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

前記問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

したがって、前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯的部品を設けることによる安全対策ではなく、前述の電解液二次電池の危険性を低減する安全性の高い非水電解液二次電池の開発が要求されている。

一方、非水電解液二次電池の性能についてもその向上のために開発がなされ、非水電解液二次電池の容量特性を改善するために、活物質自体の検討が行われてきた。特に、炭素材料の進展は目覚しい。炭素材料のなかでも、黒鉛、黒鉛化炭素のような高結晶性炭素材料が、単位重量あたりの充放電容量が大きく、充放電中の平均電位が低くエネルギー密度が大きいという観点から優れているとの報告がなされている（特開昭57-208079号公報、特開平5-13088号公報）。低結晶性炭素材料もまた、エチレンカーボネート（EC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、プロピレンカーボネート（PC）等の導電率の高い溶媒、

又はこれらと高誘電率溶媒との混合溶媒を制限なく利用できることで注目されている。

しかし、負極の活物質として用いたこれらの炭素材料は、電解液によっては相性の悪いことが知られている。

例えば、環状カーボネートであるプロピレンカーボネートやブチレンカーボネートは、負極で分解するために電解液としては適さないことが報告されている(特開平2-10666号公報、特開平4-184872号公報)。

また、その電解液として、 γ -ブチロラクトン、ジメチルエーテル(DME)、テトラヒドロフラン(THF)を用いると、負極と電解液とが反応して、負極表面に皮膜を形成し、界面抵抗が大きくなり、低温充放電特性が悪化するといった問題のあることが知られている。

低温充放電特性を改善するためには、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)を溶媒成分として含む電解液を用いると効果的であるとの報告がある。また、2-MeTHFにエチレンカーボネート(EC)を添加する電解液が、より長い充放電寿命を示す傾向があるとの報告もある(USA特許4737424号(1998))。

しかし、2-MeTHFは、可燃性溶媒であり、引火点が-11°Cと低く、揮発性で燃えやすいこと、さらに酸化されやすく爆発性の過酸化物を生成しやすいことが知られており、安全面において問題が指摘されている。このような可燃性の電解液については、その使用量の抑制と難燃化が望まれている。

負極での分解を抑えるためには、エチレンカーボネート(EC)が、高結晶性炭素材料上でも比較的安定であるため、サイクル特性にも優れる電解液として使用される。しかし、その凝固点が高い(37°C)ため低温放電特性を悪化させ、単独では使用できない。低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を得るために、エチレンカーボネート(EC)を、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等と混合する必要がある。例えば、エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)又はジエチルカーボネート(DEC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)との3成分混合系が提案されてい

る（特開平5－13088号公報）。

しかし、これら3成分系でも混合比率によっては－20℃の低温では、エチレンカーポネート（EC）が結晶化してしまい導電率が低くなり、放電容量が非常に小さくなることが報告されている。

また、これら混合系電解液は、いずれも可燃性液体であるため、前述と同様に発火時の危険性が非常に高い等の問題が依然として残っていた。

発明の開示

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、自己消化性ないし難燃性に優れる安全性の高い非水電解液二次電池を提供することである。さらには、負極に黒鉛等の炭素材を用いた場合においても、充放電寿命が長く、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れる安全性の高い非水電解液二次電池を提供することである。

上記の課題を解決するための本発明に係る非水電解液二次電池は、正極と、負極と、支持塩及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする。

また、本発明の別態様は、遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、支持塩としてLi塩を有機溶媒に溶解した非水電解液と、セバレータと、を具備してなる非水電解液二次電池であつて、前記有機溶媒がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする非水電解液二次電池である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

〔正極〕

正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等

の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。中でも、特に、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の、正極の活物質として遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記リチウム複合酸化物は、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属を少なくとも一種含む。これらの中でも、コバルト、ニッケル等の $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、マンガン等のスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が、平均放電電位が高いという点で好ましい。また、リチウム・ニッケル複合酸化物を主体とする層状リチウム複合酸化物が、サイクル特性が優れているという点でより好ましい。

正極の構成としては、前記リチウム複合酸化物等の活物質粉末と、必要に応じて、補助導電剤粉末と、これら粉末同士を結着するためのバインダーと、を均一に混合した後、加圧成形または溶媒等を用いてペースト化し塗布乾燥後プレスして固形化したもの等が用いられる。また、この固形物を、集電体上に固着した構成のものでもよい。

前記補助導電材粉末としては、導電効果があり、非水電解液に対する耐性、正極での電気化学反応に対する耐性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、黒鉛粉末、カーボンブラック、コークス粉末、導電性高分子等が挙げられる。補助導電材粉末の量は、活物質粉末100重量部に対して1～20重量部程度とすることが好ましい。

前記バインダーとしては、結着効果があり、非水電解液に対する耐性、正極（負極）での電気化学反応に対する耐性を有するものであれば特に制限はなく、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂やポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。バインダーの量は、活物質粉末100重量部に対して1～20重量部程度とすることが好ましい。

前記集電体としては、非水電解液に対する耐性、正極（負極）での電気化学反応に対する耐性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、銅、アルミニウム等が挙げられる。集電体の厚みは、電池と

しての体積エネルギー密度が上がるという点で、強度が保たれる限り薄いほど好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。正極の集電体としては、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でアルミニウム箔が好ましい。

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

[負極]

負極の材料としては、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。リチウムを含む材料としては、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドープした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられる。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記材料の中では、より安全性が高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。特に、X線解析における(002)格子面における格子面間隔d値(d_{002} 値)が3.35 Å以上3.37 Å以下である炭素材料(「高結晶性炭素材料」ということがある)が好ましい。ここで格子面間隔(d_{002})とは、X線としてCuK α 線を用い、高純度シリコンを標準物質とするX線回折法[大谷杉郎、炭素繊維、733～742頁(1986)近代編集社]によって測定された値のことを意味する。高結晶性炭素材料は、黒鉛又は黒鉛化炭素の範疇に属し、 d_{002} 値が大きく、結晶性の低いコークスとは明確に区別される。

負極材料に用いられる黒鉛としては、X線回折における格子面間隔(d_{002})が3.37 Å以下であり、真比重が2.23以上のものが好ましい。さらにはX線回折における格子面間隔(d_{002})が3.36 Å以下であり、真比重が2.24以上のものである。

黒鉛は、その灰分が0.5重量%以下含有することが好ましく、より好ましくは0.1重量%以下である。天然黒鉛の場合は産地によっても異なるが、含有する灰分が数重量%以上と大きいため、好ましくは2500°C以上、さらに好ましくは2800°C以上の高温度で処理して、灰分を好ましくは0.5重量%以下、

より好ましくは0.1重量%以下にしたものがよい。ここで灰分はJ I S M 8 8 1 2による値を意味する。

黒鉛系炭素材料の粒度は、特に制限されないが、平均粒径が1~50μm程度のものが好ましい。さらに好ましくは、2~20μmである。また、黒鉛系炭素材料中の黒鉛の割合は、70重量%以上が好ましく、より好ましくは90重量%以上である。

黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては、例えば鱗片状黒鉛（SEC社製、商品名SGP5、SGP15、SGO5、SGX5；LONZA社製、商品名SFG6、SFG15、KS6、KS15）、球状黒鉛（大阪ガス社製、商品名MCMB6-28、MCMB20-28）、纖維状黒鉛（大阪ガス社製、商品名SG241、F500）等が例示できる。

黒鉛系炭素材料を負極の材料として使用するときは、塊状の黒鉛又は黒鉛化炭素を機械的に粉碎したものをそのまま使用してもよい。さらに、精製処理、加熱処理（500~3000°C）、酸処理、アルカリ処理、膨張化処理等の前処理を施した後、使用してもよい。

黒鉛以外の炭素材料としては、カーボンブラック、コークス、さらにはカーボンブラックを約1500~3000°Cの温度で熱処理することにより得られる、いわゆる擬黒鉛性カーボンブラック等が挙げられる。

負極の構成としては、前記リチウム合金を圧延したもの、あるいは、黒鉛等の高結晶性炭素材料等の粉末と、さらにこれら粉末同士を決着するためのバインダー等とを均一に混合した後、加圧成形または溶媒等を用いてペースト化し塗布乾燥後プレスして固形化したもの等が挙げられる。また、この固形物を、集電体上に固着した構成のものでもよい。

前記バインダー、集電体としては、上述の正極と同様なものが挙げられるが、負極の集電体としては、リチウムと合金を作りにくく、かつ薄膜に加工しやすいと言う点で銅箔が好ましい。

負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様に公知の形状から適宜選択することができる。

[非水電解液]

非水電解液としては、支持塩と25°Cにおける粘度が300mPa·s(300cP)以下または500mPa·s(500cP)以下であるホスファゼン誘導体とを含有する非水電解液あるいは支持塩をホスファゼン誘導体を含む有機溶媒に溶解した非水電解液が好ましい。いずれも必要に応じてその他の成分を含有する。

—支持塩—

支持塩としては、特に制限はないが、リチウムイオンのイオン源となるLi塩等が好ましい。Li塩として具体的には、例えば、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCF₃CO₂、LiBF₄、LiAlCl₄、LiBr(C₆H₅)₄、LiB(C₆H₅)₄等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、LiPF₆、LiBF₄、Li(CF₃SO₂)₂Nが、低温での放電特性に優れた非水電解液電池を得る点で好ましい。また、LiPF₆がより高い難燃性を得る観点から特に好ましい。

前記Li塩の濃度は、25°Cにおける粘度が300mPa·s(300cP)以下または500mPa·s(500cP)以下であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液においては、溶媒成分1kgに対し、0.2~1molが好ましく、0.5~1molがより好ましい。また、ホスファゼン誘導体を含む有機溶媒に支持塩を溶解した非水電解液においては、0.5~1.5mol/lであることが好ましく、0.6~1.2mol/lであることがより好ましい。

前記Li塩の濃度が、上記好ましい範囲の下限（前者電解液に対しては0.2mol/kg、後者の電解液に対しては0.5mol/l）以下の場合、これら非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。一方、Li塩の濃度が、上記好ましい範囲の上限（前者は1mol/kg、後者は1.5mol/l）以上の場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、非水電解液の十分な導電性を確保できず電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

—有機溶媒—

25°Cにおける粘度が500 mPa・s (500 cP) 以下であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液においては、非プロトン性有機溶媒が含有される。このため、非水電解液が燃焼し難く、非水電解液二次電池の破裂・発火が抑制される。また、前記非プロトン性有機溶媒は、負極の材料と反応しないため、高い安全性が得られる。さらに、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性が容易に達成される。

また、25°Cにおける粘度が300 mPa・s (300 cP) 以下であるホスファゼン誘導体とを含有する非水電解液においても、非水電解液の難燃焼化、非水電解液二次電池の破裂・発火の抑制、安全性等、低粘度化等を目的として、必要に応じて、非水電解液に前記非プロトン性有機溶媒が添加される。

前記非プロトン性有機溶媒の25°Cにおける粘度としては、3.0 mPa・s (3.0 cP) 以下が好ましく、2.0 mPa・s (2.0 cP) 以下がより好ましい。

前記粘度が、3.0 mPa・s (3.0 cP) を超えると、25°Cにおける粘度が500 mPa・s (500 cP) 以下であるホスファゼン誘導体とを含有する非水電解液において前記非プロトン性有機溶媒をホスファゼン誘導体と併用させる効果が発現されないことがある。

前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くなりチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物は、低粘度であるため、非水電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても

よいが、2種以上を併用するのが好適である。

本発明の有機溶媒の組成として好ましい態様のひとつは、環状炭酸エステル15～60体積%（好ましくは25～45体積%）と、非環状エステル10～80体積%（好ましくは30～52体積%）と、ホスファゼン誘導体（Pz）1.5～50体積%（好ましくは2.5～40体積、より好ましくは3～40体積%）とを含んでなる。

前記環状炭酸エステルの体積分率が、15体積%未満の場合は、非水電解液の誘電率が低くなり、また、Li⁺塩の溶解性が悪化するため、好ましくない。また、環状炭酸エステル60体積%を越える場合は、低温特性（例えば、-10°C、-20°C等）悪化するので好ましくない。特に、環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネートを用いる場合、凝固点が高いため低温特性が悪化し易い。

前記環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、及びブチレンカーボネート（BC）より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

前記非環状エステルの体積分率が、10体積%未満の場合は、非水電解液の粘度が高くなり、良好なLi⁺イオン伝導が維持できなくなるため好ましくない。また、非環状エステルが80体積%を越える場合は、燃焼性が高くなるため好ましくない。

前記非環状エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びエチルメチルカーボネート（EMC）より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本発明に係る有機溶媒の好ましい組成の具体例としては、例えば、環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネート（EC）15～60体積%（好ましくは25～45体積%）と、非環状エステルとして、ジメチルカーボネート（DMC）又はジエチルカーボネート（DEC）5～50体積%（好ましくは15～45体積%）およびエチルメチルカーボネート（EMC）5～30体積%（好ましくは5～20体積%）と、ホスファゼン誘導体（Pz）1.5～50体積%（好ましくは2.5を超えて40以下体積%、より好ましくは3～40体積%）とを含んでなる非水電解液が挙げられる。

この場合には、ジメチルカーボネート (DMC) 又はジエチルカーボネート (DEC) の体積分率が、5 体積%未満の場合は、粘度が高くなり導電性が悪化するため好ましくない。また、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートが50 体積%を越える場合は、低温で非水電解液が凝固し放電できなくなるため好ましくない。

また、エチルメチルカーボネート (EMC) の体積分率が、5 体積%未満の場合は、低温（例えば -10°C、-20°C 等）での放電容量が小さいため好ましくない。これはエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート両者とも凝固点が 34°C、0°C と高いため、溶質を 1 モル／リットル程度溶解しても非水電解液が凝固するためと考えられる。また、エチルメチルカーボネートが 30 体積%を越える場合は、燃焼性が高くなるため好ましくない。

本発明に係る有機溶媒の組成として好ましい別の態様のひとつは、 γ -ブチロラクトン (γ -BL) 40～90 体積%（好ましくは 50～90 体積%）と、ホスファゼン誘導体 (Pz) 10～60 体積%（好ましくは 10～50）とを含んでなる。

γ -ブチロラクトン (γ -BL) の体積分率が、40 体積%未満の場合は、負荷特性（高率放電特性）が著しく低下し、低温における放電特性も低下するため好ましくない。また、 γ -ブチロラクトン (γ -BL) の体積分率が、90 体積%を越えた場合は、結晶性の高い炭素材料が非水電解液を含液することが困難になるとともに、充電時に溶媒の分解が炭素材料の表面で起こるため、殆ど充電できなくなり、充放電寿命が短くなるため好ましくない。

また、有機溶媒の組成として、エチレンカーボネート (EC) 15～60 体積%と、ジエチルカーボネート (DEC) 10～50 体積%と、ホスファゼン誘導体 3～50 体積%とを含んでなるものを用いることも、充放電寿命の向上の点から、好ましい。

—ホスファゼン誘導体—

本発明の非水電解液における前記ホスファゼン誘導体としては、イオン導電性の点から、常温（25°C）において液体であることが必要である。

従来、ホスファゼン化合物を電池材料へ応用した技術としては、ポリホスファ

ゼン（メトキシエトキシエトキシポリホスファゼンやオリゴエチレンオキシポリホスファゼン等）を固体電解質として用いる全固体電池の例がある。しかし、この電池では、難燃効果は非常に期待できるものの、通常の液状電解質に比較して、イオン導電性が $1/1000 \sim 1/10000$ とかなり低く、限られた低放電電流における使用にのみ限定されていた。また、優れたサイクル特性の達成が困難であった。

一方、本発明では、前記ホスファゼン誘導体が液状であるため、通常の液状電解質と同等の導電性、優れたサイクル特性を有している。

本発明に係る非水電解液二次電池の一態様においては、その電解液に含まれるホスファゼン誘導体の 25°C における粘度は、 $300\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (300 cP) 以下であることが必要であり、 $100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (100 cP) 以下が好ましい。前記ホスファゼン誘導体の粘度が、 $300\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (300 cP) を超えると、支持塩が溶解し難くなり、正極材料、セパレーター等への濡れ性が低下し、非水電解液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、特に、冰点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。

本発明に係る非水電解液二次電池の別態様においては、その非水電解液は、非プロトン性有機溶媒とを含有し、 25°C におけるホスファゼン誘導体の粘度は、 $500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (500 cP) 以下であることが必要であり、 $300\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (300 cP) 以下が好ましい。前記非水電解液を用いた場合は、非プロトン性有機溶媒を併用するため、非水電解液の低粘度化が図られる。ホスファゼン誘導体の粘度が $500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (500 cP) を超えると、非プロトン性有機溶媒を混合させた後も、非水電解液の粘度が高く、非水電解液二次電池として最適なイオン導電性を達成することが困難となる。

25°C における粘度が $300\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (300 cP) 以下であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液電解液においては、fosfazin誘導体の上限値として特に制限はなく、ホスファゼン誘導体自体を電解液溶媒として使用できる。 25°C における粘度が $500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ (500 cP) 以下であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液においては、90体積%以下が好ましい。

後者の非水電解液においては、前記含有量が90体積%を超えると、ホスファ

ゼン誘導体を単独で用いた場合に近くなるため、非水電解液の粘度が高くなり、特に、前記ホスファゼン誘導体の25°Cにおける粘度が300 mPa・s (300 cP) を超える場合には、大電流放電に適するリチウムイオン導電性が得難くなり、また、冰点以下の低温での使用において、性能不足となることがある。

本発明の非水電解液が、いずれもホスファゼン誘導体を含有する理由は、以下の通りである。

従来の非水電解液二次電池における非水電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒を主として含む非水電解液は、短絡時等により大電流が急激に流れると電池が異常に発熱し、気化・分解してガスが発生するため、その発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こる危険性が高いことが知られていた。

ホスファゼン誘導体は、これら従来の非水電解液に含有させると、200°C以下程度の比較的低温における非水電解液の気化・分解等を抑制し、発火・引火の危険性を低減させる。また、仮に負極材料の溶融等により電池内部で発火したとしても、その難燃性のため類焼の危険性が低い。さらに、ホスファゼン誘導体に含まれるリンは、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用を有するため、前記発火・引火の危険性を効果的に低減する。

したがって、ホスファゼン誘導体を電解液に使用することにより、従来の非水電解液二次電池よりも安全性において優れた非水電解液二次電池を提供することが可能となり、ひいては高電圧・高放電容量、大電流放電性等の優れた電池性能をも併せ持つ非水電解液二次電池を提供することが可能となるからである。

尚、本発明において、前記発火・引火の危険性の評価は、非水電解液二次電池における正負両極をリード線で結線し、外部短絡させ、電池外観の変化、破裂発火の有無を5本の電池について観察することにより「安全性の評価」として行った。

前記非水電解液がホスファゼン誘導体のほかに有機溶媒を含むときは、ホスファゼン誘導体の体積分率として、十分な自己消火性を付与し得る第1の体積分率、及び、十分な難燃性を付与し得る第2の体積分率、の2通りの体積分率が好適に挙げられる。

ホスファゼン誘導体の第1の体積分率としては、20～50体積%が好ましく、

40～50体積%がより好ましい。ホスファゼン誘導体の第2の体積分率としては、30～50体積%が好ましく、40～50体積%がより好ましい。

但し、前記非水電解液が、支持塩としてLiPF₆、環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネート（EC）を含む場合、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が少量であっても、非水電解液の発火・引火の危険性が大きく低減される。すなわち、かかる場合においては、第1の体積分率としては、1.5～2.5体積%が好ましい。第2の体積分率としては、2.5～50体積%が好ましく、3～50体積%がより好ましい。

ホスファゼン誘導体の体積分率が、20体積%未満の場合は、（LiPF₆、ECを含有するときは1.5体積%未満、ホスファゼン誘導体がハロゲン元素を分子構造中に含むときには10体積%未満の場合）非水電解液に十分な自己消火性ないし難燃性を発現させることができないため好ましくない。また、ホスファゼン誘導体が、50体積%を超える場合には、非水電解液の粘度が高くなり、良好な導電率を維持できなくなるため好ましくない。

なお、自己消火性とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が25～100mmラインで消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。また、難燃性とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

自己消火性・難燃性は、UL（アンダーライティングラボラトリ）規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価することができる。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察する。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1mlの各種電解液を染み込ませ、127mm×12.7mmの試験片を作製して行うことができる。

ホスファゼン誘導体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。

分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すれば、ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、自己消火性ないし難燃性付与の効果を更に

効果的に発現させることが可能となる。従って、より少量の添加量で、前述と同様の効果を得ることが可能となる。

したがって、ホスファゼン誘導体が分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する場合、ホスファゼン誘導体の第1の体積分率としては、10～50体積%が好ましく、20～50体積%がより好ましい。また、ホスファゼン誘導体の第2の体積分率としては、20～50体積%が好ましく、30～50体積%がより好ましい。

また、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

ハロゲン元素のホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。

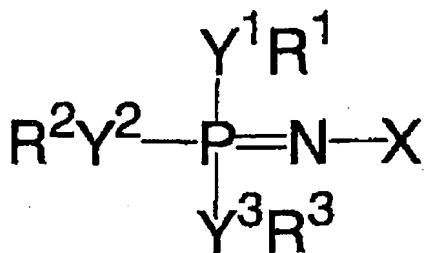
前記含有量が、2重量%未満では、前記ハロゲン元素を含ませる効果が顕著に現れないことがある一方、80重量%を超えると、粘度が高くなるため、非水電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。

ハロゲン元素としては、特に、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素がより好ましい。

ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100°C以上が好ましく、150°C以上がより好ましい。

ホスファゼン誘導体としては、常温(20°C)において液体であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、下記一般式(2)で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

一般式(1)



一般式(1)

但し、一般式(1)において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式(2)



但し、一般式(2)において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

一般式(1)において、R¹、R²、及び、R³としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。R¹～R³は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、R¹～R³としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

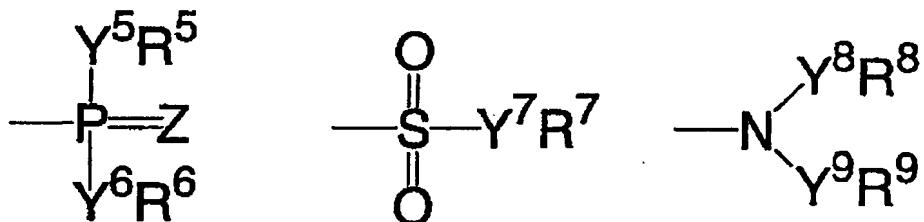
前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

一般式（1）において、Y¹、Y²、及び、Y³で表される基としては、例えば、CH₂基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましい。特に、Y¹、Y²、及び、Y³が、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。Y¹～Y³は、総て同一種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

一般式（1）において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式（3）で表される構造を有する有機基がより好ましい。

一般式（3）



有機基 (A) 有機基 (B) 有機基 (C)

一般式（3）

但し、一般式（3）において、R⁵～R⁹は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Y⁵～Y⁹は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、Zは2価の基又は2価の元素を表す。

一般式（3）において、R⁵～R⁹としては、一般式（1）におけるR¹～R³で述

べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。R⁵とR⁶とは、及び、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

一般式(3)において、Y⁵～Y⁹で表される基としては、一般式(1)におけるY¹～Y³で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基である場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

一般式(3)において、Zとしては、例えば、CH₂基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。特に、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の難燃性が格段に向上するため好ましい。

一般式(3)において、有機基としては、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を付与し得る点で、有機基(A)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基(B)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

一般式(2)において、R⁴としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシリル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。

該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキ

シ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

一般式(1)～(3)におけるR¹～R⁹、Y¹～Y³、Y⁵～Y⁹、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有する非水電解液二次電池用添加剤の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[その他の部材]

前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる
—セパレーター—

セパレーターとしては、両極の接触による電流の短絡を防止する絶縁性を持ち、かつ非水電解液を保持し、リチウムイオンが透過できる機能を有し、使用する非水電解液に対する耐性や、正極や負極での電気化学反応に対する耐性を有するものであればよく、例えば、フッ素系樹脂(例えばポリテトラフルオロエチレン等)、オレフィン系樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン等)、ナイロン等の合成樹脂の不織布、織布、薄層フィルム等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好ましい。

セパレーターの厚みは電池としての体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなると言う点で機械的な強度が保たれる限り薄いほどよく、10～200μm程度が好ましく、より好ましくは20～50μm程度である。

本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極(シート状)を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。また、上記正極、負極、非水電解液、セパレータの他、通常電池に使用されている公知の各部材が備えられてもよい。

以上説明した本発明の非水電解液二次電池は、上記特定の非水電解液を用いることで、自己消化性ないし難燃性に優れるため安全性が高い。また、負極の活物質として黒鉛等の高結晶性炭素材料を用いても、上記特定の非水電解液を用いることで、室温での充放電効率、大電流放電特性及びサイクル特性を損なうことなく、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れる。

実施例

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例 1)

<非水電解液二次電池>

－非水電解液の調製－

ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物）、引火点：155℃、25℃における粘度：5.8 mPa·s (cP) の50mlにLiBF₄（リチウム塩）を0.5mol/kgの濃度で溶解させ非水電解液を調製した。

－非水電解液二次電池の作製－

化学式LiCoO₂で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、LiCoO₂100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロンバインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100μm、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25μmのアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25μmのセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150μmのリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

＜電池特性等の測定・評価＞

得られた電池について、20°Cにおいて、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能、低温放電特性を測定・評価した。これらの結果を表1に示す。

－充放電サイクル性能の評価－

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

－低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）－

得られた電池について、放電時の温度を、低温（-10°C、-20°C）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20°Cにおいて測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20°C)}) \times 100 (\%)$$

＜安全性の評価＞

得られた電池について、5サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電した後、正負両極をリード線で結線し、外部短絡させて電池外観の変化、破裂発火の有無を目視にて観察し評価した。結果を表1に示す。

(実施例2)

実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R

$R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基である化合物)) の体積を 4.0 ml とし、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒(混合比(体積比) : デジエチルカーボネート / エチレンカーボネート = 1 / 1) (非プロトン性有機溶媒、25°Cにおける粘度: 1.8 mPa · s (cP)) を 1.0 ml 添加した外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製し、非水電解液二次電池を作製して、初期の電池特性(電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、低温放電特性、及び、安全性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体(鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1)において、X が、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基である化合物)) をホスファゼン誘導体(前記一般式(2)において、 R^4 が、 $-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 基であつて、n が、3 ~ 5 である化合物、25°Cにおける粘度: 4.00 mPa · s (400 cP)) に代えた外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製し、非水電解液二次電池を作製して、初期の電池特性(電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、低温放電特性、及び、安全性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

実施例 2 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体(鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体(前記一般式(1)において、X が、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 、及び、 $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 、及び、 $R^5 \sim R^6$ が、総てエトキシ基である化合物)) を用いず、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒(混合比(体積比) : デジエチルカーボネート / エチレンカーボネート = 1 / 1) の添加量を 5.0 ml に変えた外は、実施例 2 と同様に非水電解液を調製し、非水電解液二次電池を作製して、初期の電池特性(電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、低温放電特性、及び、安全性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。

表1

ホスマゼン 誘導体の粘 度(mPa·s)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	50サイクル後の容 量減少率(%)	ホスマゼン 誘導体の引 火点(℃)	低温放電特性の評価(50サイク ル後の放電容量減少率)	放電時の温度: -10°C	放電時の温度: -20°C	安全性
実施例1	5.8	2.9	150	8	155(℃)	40%以下	70%以下	全く異常 なし
実施例2	5.8	2.85	215	5	155(℃)	40%以下	70%以下	全く異常 なし
比較例1	400.0	3.26	400	15	351(℃)	50%以上	90%以上	全く異常 なし
比較例2	—	2.8	190	4	—	50%以上	85%以上	破裂

(実施例3)

<非水電解液二次電池>

—正極の作製—

正極として、硝酸リチウムと炭酸ニッケルを混合し酸素気流中において70°Cで15時間焼成して得られたニッケル酸リチウム粉末と、人造黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製）を重量比で87：10：3とした混合粉末を、2-メチルピロリドン溶液に分散させてスラリーとし、アルミ箔上に塗布後真空乾燥し、プレスして作製したシート状電極を1.5cm×2.0cmの大きさに切り出したものを用いた。上記ニッケル酸リチウム粉末のX線回折測定を行ったところ、 α -NaFeO₂型構造を有することが確認された。

—負極の作製—

負極として、3000°Cで処理したマダガスカル産の鱗片状天然黒鉛粉末と、3800°Cで処理したカーボンブラック（東海カーボン社製）と、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製）を重量比で86：4：10とした混合粉末を2-メチルピロリドン溶液に分散させてスラリーとし、銅箔上に塗布後乾燥し、プレスして作製したシート状電極を直径20mmの大きさに切り出したものを用いた。

—セパレーター—

セパレーターとしてはポリプロピレン多孔質フィルム（ヘキストセラニーズ社製、商品名セルガード#3500）を用いた。

—非水電解液の調整—

表2に示す組成に従って混合有機溶媒を調整し、これに表2に示す支持塩を添加した非水電解液を用いた。なお、ホスファゼン誘導体(Pz)としては、鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式(1)において、Xが、一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、Y¹～Y³、及び、Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物）を用いた。

—非水電解液二次電池の作製—

正極と負極をセパレーターを介して対向させ、ステンレス製の容器に、非水電解液収納し、電池A-1～A-13を作製した。

<評価>

得られた各電池について、以下に示す放電容量保持率（常温放電、低温放電、サイクル放電、大電流放電）、自己消化性・難燃性について調べた。結果を表2に示す。

—放電容量保持率—

常温放電、低温放電、サイクル放電、大電流放電における放電容量保持率について測定した。なお、充電は常に20°Cで充電最大電圧 $V_{max} = 4.1\text{ V}$ 、6mA、3時間の定電流定電圧充電を実施した。

常温放電：25°C及び20°Cにおいて、カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流で放電試験を実施した。25°Cでの放電容量に対する20°Cでの放電容量の割合（(20°C放電容量 / 25°C放電容量) × 100）を、常温放電における放電容量保持率として示す。なお、これらの放電容量は0.2Cの放電条件に相当する。

低温放電：20°C及び-10°Cにおいて、カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流で放電試験を実施した。20°Cでの放電容量に対する-10°Cでの放電容量の割合（(-10°C放電容量 / 20°C放電容量) × 100）を、低温放電における放電容量保持率として示す。なお、これらの放電容量は0.2Cの放電条件に相当する。

サイクル放電：充電して0.5時間の休止の後、室温（25°C）で、カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流で放電試験を行ない、再び0.5時間休止した。これは1C充電、0.2C放電に相当する。この充放電サイクルを20回繰り返した。1回目の放電容量に対する20回目の容量の割合（(20回目の放電容量 / 1回目の放電容量) × 100）を、サイクル放電における放電容量保持率として示す。

大電流放電：カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流、及びカットオフ電圧2.75V、6mAの定電流で放電試験を実施した。1.2mAの定電流での放電容量に対する6mAの定電流での放電容量の割合（(6mA定電流放電容量 / 1.2mA定電流放電容量) × 100）を、大電流放電における放電容量保持率として示す。なお、カットオフ電圧2.75V、6mAの定電流での放電

容量は、1C放電条件に相当する。

－自己消化性・難燃性試験－

上述に従い、非水電解液のみを用いて次のようにして試験・評価を行った。

着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかつた場合を難燃性ありと評価した。

着火した炎が、25～100mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかつた場合を自己消火性ありと評価した。

着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

(比較例3)

表2に示す組成に従って混合有機溶媒を調整し、これに表2に示す支持塩を添加した非水電解液を用いた以外は、実施例3と同様にして、電池B-1～B-5を作製し、評価した。結果を表2に示す。なお、表2中の「-」は、非水電解液が凝固して試験が行えなかつたことを示す。

表2

	非水電解液						放電容量保持率				自己消化性・難燃性試験	
	有機溶媒組成(体積%)			支持塩(mol/l)			常温放電	低温放電	サイクル放電	大電流放電		
	EC	DEC	EMC	Pz	LiPF ₆							
実施例3	A-1	60	30	8.5	1.5	0.75	>98	>80	>95	92	自己消化性	
	A-2	50	42	5.0	3	0.75	>98	>60	>95	92	難燃性	
	A-3	50	40	5	5	0.75	>98	>80	>93	90	難燃性	
	A-4	40	25	25	10	0.75	>98	>80	>93	89	難燃性	
	A-5	40	25	20	15	0.75	>98	>85	>90	85	難燃性	
	A-6	30	25	20	25	0.75	>95	>65	>90	85	難燃性	
	A-7	15	5	30	50	0.75	>93	>65	>90	80	難燃性	
	A-8	60	30	8.5	1.5	0.5	>98	>80	>90	90	難燃性	
	A-9	60	30	8.5	1.5	1.0	>98	>80	>93	90	難燃性	
	A-10	40	50	7	3	0.5	>98	>65	>93	88	難燃性	
	A-11	60	7	30	3	1.0	>95	>60	>95	92	難燃性	
	A-12	50	15	30	5	0.5	>98	>60	>92	90	難燃性	
	A-13	60	5	25	10	0.5	>95	>60	>92	89	難燃性	
比較例3	B-1	15	12.5	12.5	60	0.75	>85	<40	<65	<60	難燃性	
	B-2	65	10	5	20	0.75	>95	<40	>80	89	難燃性	
	B-3	15	45	35	5	0.75	>95	>60	>93	90	燃焼性	
	B-4	15	55	25	5	0.75	>95	>60	>94	92	燃焼性	
	B-5	70	20	8.5	1.5	0.75	>90	—	85	180	難燃性	

(実施例4)

表3の組成に従って混合有機溶媒を調製し、これに表3に示す支持塩を添加した非水電解液を用いた以外は、実施例3と同様にして電池C-1～C-4を作製した。この電池C-1～C-4について、25°C及び-20°C～80°C(-20°C、0°C、20°C、40°C、60°C、80°C)において、カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流で放電試験を実施した。25°Cでの放電容量に対する各温度(-20°C、0°C、20°C、40°C、60°C、80°C)での放電容量の割合((各温度放電容量/25°C放電容量)×100)を、それぞれの温度における放電容量保持率として示す。なお、これらの放電容量は0.2Cの放電条件に相当する。結果を表3に示す。

表3

	非水電解液				放電容量保持率							
	EC	DMC	EMC	Pz	支持塩 (mol/l)	LiPF ₆	-20°C	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C
C-1	20	40	30	10	0.75	40	93	98	98	94	94	90
C-2	40	30	20	10	0.75	30	90	98	95	95	94	90
C-3	30	50	10	10	0.75	30	92	97	96	93	93	89
C-4	30	35	32	3	0.75	35	93	98	96	93	93	88
実施例 4												

表2、3から、上記特定の非水電解液を用いることで、負極の活物質として、黒鉛系炭素材料を用いても、室温での充放電の効率、大きなエネルギー密度、サイクル特性といった特性を損なうことなく、-20°Cという低温でも大きな放電容量を維持し、且つ1C以上の大電流放電時にも放電容量の極端な低下がもたらされないことがわかる。さらには80°Cという高温でも動作し、且つ自己消化性ないし難燃性を有するため、野外などで使用する携帯電子機器または電気自動車等の輸送機器用途として工業的価値が大きいことがわかる。

(実施例5)

<非水電解液二次電池>

-正極、負極の作製、セパレーター-

正極と負極は実施例3と同様にして作製したものを使用した。セパレーターも実施例3と同様のものを用いた。

-非水電解液の調整-

表4に示す組成に従って混合有機溶媒を調整し、これに表4に示す支持塩を添加した非水電解液を用いた以外は実施例3と同様にして調整した。

-非水電解液二次電池の作製-

実施例3と同様にして、電池D-1～D-10を作製した。

<評価>

得られた各電池に対して、実施例3と同様にして調べ、評価した。結果を表4に示す。

(比較例4)

表4に示す組成に従って混合有機溶媒を調整し、これに表4に示す支持塩を添加した非水電解液を用いた以外は、実施例3と同様にして、電池E-1～E-4を作製し、評価した。結果を表4に示す。なお、表4中の「-」は、非水電解液が凝固して試験が行えなかったことを示す。

表4

	非水電解液				放電容量保持率				自己消化性・難燃性試験
	有機溶媒組成(体積%)	支持塩(mol/l)	常温放電	低温放電	サイクル放電	大電流放電			
	EC	DEC	Pz	LiPF ₆					
実施例5	D-1	60	38.5	1.5	0.75	95	>60	93	90
	D-2	50	47	3	0.75	93	>60	93	90
	D-3	50	45	5	0.75	95	>60	93	91
	D-4	40	50	10	0.75	95	>60	95	92
	D-5	40	45	15	0.75	93	>65	90	89
	D-6	30	45	25	0.75	95	>85	90	88
	D-7	15	35	50	0.75	98	>65	92	88
	D-8	60	38.5	1.5	0.5	95	>60	93	89
	D-9	60	38.5	1.5	1	93	>60	90	89
	D-10	40	50	10	0.5	98	>65	92	93
比較例4	E-1	15	25	60	0.75	85	40	65	60以下 難燃性
	E-2	65	15	20	0.75	95	40	90	88 難燃性
	E-3	15	80	5	0.75	95	62	93	89 燃燒性
	E-4	70	20	10	0.75	95	63	83	85 燃燒性

(実施例 6)

表5の組成に従って混合有機溶媒を調製し、これに表5に示す支持塩と非水電解液を用いた以外は、実施例3と同様にして電池F-1～F-4を作製した。この電池F-1～F-4について、25°C及び-20°C～80°C(-20°C、0°C、20°C、40°C、60°C、80°C)において、カットオフ電圧2.75V、1.2mAの定電流で放電試験を実施した。25°Cでの放電容量に対する各温度(-20°C、0°C、20°C、40°C、60°C、80°C)での放電容量の割合((各温度放電容量/25°C放電容量)×100)を、それぞれの温度における放電容量保持率として示す。なお、これらの放電容量は0.2Cの放電条件に相当する。結果を表5に示す。

表5

非水電解液				放電容量保持率					
有機溶媒組成(体積%)			支持塩(mol/l)	-20°C	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C
	EC	DMC	Pz	LiPF ₆					
F-1	20	70	10	0.75	40	88	98	96	92
F-2	40	50	10	0.75	32	86	97	95	92
F-3	30	60	10	0.75	33	90	98	96	90
F-4	30	67	3	0.75	35	89	96	94	90
実施例 6									86

表4、5から、上記特定の非水電解液を用いることで、放電寿命が長く、-20°Cという低温でも大きな放電容量を維持し、且つ1C以上の大電流放電時にも放電容量の極端な低下がもたらされないことがわかる。さらには80°Cという高温でも動作し、且つ自己消化性ないし難燃性を有するため、野外などで使用する携帯電子機器または電気自動車等の輸送機器用途として工業的価値が大きいことがわかる。

(実施例7)

<非水電解液二次電池>

—正極の作製—

実施例3と同様にして作製したものを用いた。

—負極の作製—

負極として、 $d_{002} = 3.35\text{ \AA}$ の塊状の炭素材料（黒鉛）に空気流を噴射して、塊状の炭素材料を粉碎（ジェット粉碎）した炭素粉末と、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）の5重量%NMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液とを、重量比率9.5:5で混練してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔（負極集電体）の両面にドクターブレード法にて塗布し、150°Cで2時間真空乾燥して作製したシート状電極を1.5cm×2cmの大きさに切り出したものを用いた。

—セパレーター—

セパレーターとしてはポリプロピレン多孔質フィルム（ダイセル化学社製、商品名セルガード#2240）を用いた。

—非水電解液の調製—

表6に示す組成に従って混合有機溶媒を調整し、これに表6に示す支持塩を1mol/1となるように添加した非水電解液を用いた。

—非水電解液二次電池の作製—

実施例3と同様にして、電池G-1～G-5を作製した。

<評価>

得られた各電池について、実施例3と同様に、放電容量保持率（常温放電）、自己消化性・難燃性について調べ、評価した。非電解液の凝固点は以下のようにして調べ、評価した。結果を表6に示す。

—非電解液の凝固点—

電池を、 -50°C まで冷却し、目視にて非電解液が凝固しているか否かを判断し、凝固していないものは、凝固点が「 -50°C 以下」と示した。また、流動計を用いて、入力圧が出力圧と等しく、非電解液が固体化していないことも確認した。

表 6

非水電解液			放電容量保持率		凝固點		自己消化性・難燃性試験	
有機溶媒組成(体積%)		支持塩(mol/l)	常温放電					
	γ-BL	Pz						
実施例 7	G-1	40	60	0.75	93	-50°C以下	難燃性	
	G-2	50	50	0.75	95	-50°C以下	難燃性	
	G-3	60	40	0.75	98	-50°C以下	難燃性	
	G-4	70	30	0.75	98	-50°C以下	難燃性	
	G-5	80	20	0.75	97	-50°C以下	難燃性	
	H-1	90	10	0.75	95	-50°C以下	難燃性	
	H-2	30	70	0.75	75	-50°C以下	難燃性	
比較例 5	H-3	95	5	0.75	-	-50°C以下	燃焼性	

表6から、上記特定の非水電解液を用いることで、負極の活物質として、高結晶性炭素材料を用いても、該高結晶性炭素材料との相性がよく、常温における放電容量、さらには-50°Cという低温でも非電解液は、凝固せず低温放電特性が確保され、且つ自己消化性ないし難燃性を有するため、野外などで使用する携帯電子機器または電気自動車等の輸送機器用途として工業的価値が大きいことがわかる。

産業上の利用可能性

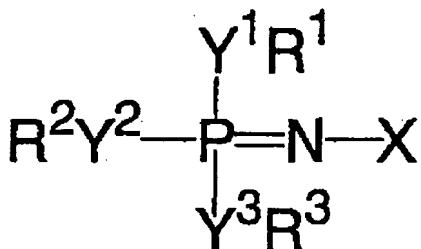
以上の結果より、本発明の非水電解液二次電池は、上記特定の非水電解液を用いることで、室温での充放電の効率、大きなエネルギー密度、サイクル特性といった特性を損なうことなく、-20°C、-50°Cといった低温でも大きな放電容量を維持し、且つ1C以上の大電流放電時にも放電容量が極端に低下することなく有用であることがわかる。さらに、本発明の非水電解液二次電池は80°Cという高温でも動作し、且つ自己消化性ないし難燃性を有するため、野外などで使用する携帯電子機器または電気自動車等の輸送機器用途として工業的価値が大きい。

請求の範囲

1 正極と、負極と、支持塩及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

2 前記ホスファゼン誘導体が、下記一般式（1）及び下記一般式（2）のいずれかで表される請求項1に記載の非水電解液二次電池。

一般式（1）



一般式（1）

但し、一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式（2）



但し、一般式（2）において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。
nは、3～15を表す。

3 前記非水電解液が、25℃における粘度が300mPa・s(300cP)以下のホスファゼン誘導体を含有する請求項1に記載の非水電解液二次電池。

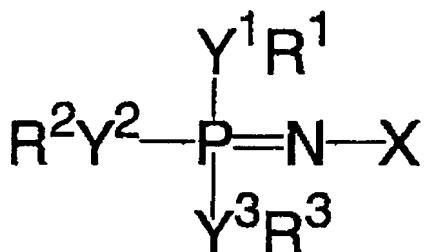
4 前記非水電解液が、25℃における粘度が500mPa・s(500cP)以下のホスファゼン誘導体を含有し、さらに、前記非プロトン性有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

5 遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物を活物質とする正極と、負極と、支持塩としてLi塩を有機溶媒に溶解した非水電解液と、セパレータと、を具備してなる非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒がホスフ

アゼン誘導体を含むことを特徴とする非水電解液二次電池

6 ホスファゼン誘導体が、下記一般式（1）及び下記一般式（2）のいずれかで表される請求項5に記載の非水電解液二次電池。

一般式（1）



一般式（1）

但し、一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式（2）



但し、一般式（2）において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。
nは、3～15を表す。

7 Li塩が、LiPF₆、LiBF₄、Li(CF₃SO)₂Nから選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の非水電解液二次電池。

8 Li塩濃度が、0.5～1.5mol/lである請求項5に記載の非水電解液二次電池。

9 前記有機溶媒が、環状炭酸エステル15～60体積%と、非環状エステル10～80体積%と、ホスファゼン誘導体(Pz)1.5～50体積%とを含んでなることを特徴とする請求項5に記載の非水電解液二次電池。

10 前記支持塩としてLiPF₆、前記環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネートを含み、且つ有機溶媒におけるホスファゼン誘導体(Pz)の体積分率が、1.5～2.5体積%である請求項9に記載の非水電解液二次電池。

11 支持塩としてLiPF₆を含み、環状炭酸エステルとしてエチレンカ

一ポネートを含み、且つ有機溶媒におけるホスファゼン誘導体（Pz）の体積分率が、2.5体積%を超え、50体積%以下である請求項9に記載の非水電解液二次電池。

12 前記環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、及びブチレンカーボネート（BC）より選ばれた少なくとも1種である請求項9に記載の非水電解液二次電池。

13 前記非環状エステルが、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びエチルメチルカーボネート（EMC）より選ばれる少なくとも1種である請求項9に記載の非水電解液二次電池。

14 前記有機溶媒が、エチレンカーボネート（EC）15～60体積%と、ジエチルカーボネート（DEC）10～50体積%と、ホスファゼン誘導体（Pz）3～50体積%とを含んでなる請求項9に記載の非水電解液二次電池。

15 前記負極が黒鉛を主として含む炭素材料を活物質とする負極であって、前記有機溶媒が、エチレンカーボネート（EC）15～60体積%と、ジメチルカーボネート（DMC）又はジエチルカーボネート（DEC）5～50体積%と、エチルメチルカーボネート（EMC）5～30体積%と、ホスファゼン誘導体（Pz）1.5～50体積%と、を含んでなることを特徴とする請求項5に記載の非水電解液二次電池。

16 支持塩としてLiPF₆を含み、且つ有機溶媒におけるホスファゼン誘導体（Pz）の体積分率が、1.5～2.5体積%である請求項15に記載の非水電解液二次電池。

17 支持塩としてLiPF₆を含み、且つ有機溶媒におけるホスファゼン誘導体（Pz）の体積分率が、2.5体積%を超え、50体積%以下である請求項15に記載の非水電解液二次電池。

18 前記負極が、（002）格子面におけるd値が3.35Å以上3.37Å以下である炭素材料を活物質とする負極であって、該有機溶媒が、γ-ブチロラクトン（γ-BL）40～90体積%と、ホスファゼン誘導体（Pz）10～60体積%とを含んでなることを特徴とする請求項5に記載の非水電解溶液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ H01M10/40, 6/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-13108 A (Bridgestone Corporation), 21 January, 1994 (21.01.94), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8 9-18
X Y	JP 2000-30740 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Claim 1 (Family: none)	1,2,5-8 9-18
Y	JP 11-162510 A (Toray Industries, Inc.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claims 1 to 5; column 4, line 27 to column 5, line 27; column 14, line 20 to column 16, line 29 (Family: none)	9-17
Y	JP 10-12274 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), Claim 1; column 3, lines 8 to 20 (Family: none)	18
P,X	JP 2001-102088 A (Bridgestone Corporation), 13 April, 2001 (13.04.01), (Family: none)	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
25 July, 2001 (25.07.01) Date of mailing of the international search report
07 August, 2001 (07.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/03788

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M10/40, 6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-13108 A(株式会社ブリヂストン), 21.1月.1994(21.01.94), 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-8
Y		9-18
X	JP 2000-30740 A(株式会社豊田中央研究所), 28.1月.2000 (28.01.00), 請求項1 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8
Y		9-18
Y	JP 11-162510 A(東レ株式会社), 18.6月.1999(18.06.99), 請求項1-5, 第4欄第27行目-第5欄第27行目, 第14欄第20行目-第16欄 第29行目 (ファミリーなし)	9-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.07.01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高木 正博

4 X 9541



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-12274 A(三洋電機株式会社), 16.1月.1998(16.01.98), 請求項1, 第3欄第8-20行目 (ファミリーなし)	18
P, X	JP 2001-102088 A(株式会社ブリヂストン), 13.4月.2001(13.04.01) (ファミリーなし)	1-18